

真空環境が固体推進剤の燃焼速度におよぼす効果

長 友 信 人*

1. 序 論

ロケットが大型になり、より深い宇宙空間を舞台とする宇宙船も夢ではなくなつた。このような宇宙船では、長時間の宇宙空間飛行中に軌道の修正や変更をするためのロケットエンジンを必要とすることが多い。小型コンパクトで作動の簡単な固体ロケットをこのような目的に用いることは当然予想される。このようなミッションの実例をあげれば、まず、静止衛星を打ち上げ時の最終段、いわゆるアポジーモーター、月周辺での速度制御用エンジン、さらに惑星間空間飛行における軌道修正用エンジンなどがある。これらの目的に使うロケットエンジンはそれぞれ打ち上げ後、 10^1 、 10^2 、 10^3 時間のオーダー経過した後宇宙空間で作動する。したがってこれまで問題となつた打ち上げ用ロケットの上段エンジンの真空着火とはやや観点の異なつた新しい問題が生じる。それは宇宙空間における固体推進剤の経年変化についての問題であつて、地上における経年変化の問題と同じように、推進剤の着火性、燃焼速度、比推力値、物性値等々が、エンジン作動までの一定期間、宇宙空間におかれた後どのように変化しているかを明らかにすることによつて解決される。この分野の研究は、米国では系統的に行なわれているようであるが^{1,2)}、詳しい内容は現在のところ未公開の部分もあつて十分知られていないようである。わが国においてははまだその必要が切実ではないためか、この点を特に問題とした研究は著者の知るところでは行なわれていないようである。ここでは固体推進剤の諸特性の中から燃焼速度を取り上げ、以上の観点に立つて実験研究を行なつた結果を紹介し、宇宙空間環境の効果はどの程度のものであるかの目安を与える資料としたい。

2. 固体推進剤と宇宙空間環境

最近、固体推進剤といえば、コンポジット推進剤といわれるくらいであり、将来、宇宙船に搭載する場合もこれがそのまま使用されるものと予想される。したがつて、ここではコンポジット推進剤 とくに現在実用し

ている、ウレタン、ブタジエン系のバインダーを用い、過塩素酸アンモニウムを酸化剤とした推進剤について考える。

宇宙空間環境の中におかれた固体ロケットは、ロケットの保護のされ方によつて、受ける効果もさまざまであるが、ここでは推進剤が宇宙空間に放置された状態を想定する。この状態は推進剤にとつて最も苛酷であるが、ロケットに特別の保護を施さなくてもよいので、宇宙船の設計の点では最も望ましい。さて宇宙空間の効果として考えなければならないのは、真空、光の放射、および放射線である。これらの要素は複合して作用すると考えられる。すなわち、真空中での光の放射の影響、あるいは真空中での放射線の影響といった形である。前者についてはロケットチャンパー内の推進剤は直接光に曝されることはないので、むしろ熱の伝達として光を考えればよく、真空と温度の効果といふことができる。ここではこの効果のみを考える。

宇宙の真空は、地球の近傍の惑星間空間で、粒子密度にして 100 個/cm³ のオーダーであるから常温であるとして真空度に換算すると、 10^{-15} Torr のオーダーとなり、このような真空を作ること自体が困難を伴う。そこでどの程度まで真空を下げれば、現在研究しようとしている現象にとつて十分であるかが問題である。

コンポジット推進剤の性質を特徴づけている諸要素の中で最も真空の効果を受けやすいと考えられるのは、高分子化合物であるバインダー（燃料）である。バインダーそのものに大きな変化が生じればもちろんであるが、微小な変化であつても、酸化剤粒との接着の状態などに変化が生じれば、推進剤の巨視的性質の変化となつて表われるだろう。実際、真空環境に高分子化合物を長時間放置すると分解して重量が減少することが多くの研究によつて明らかにされている。このことはこの場合の問題と密接に関係した現象であると想像される。真空状態にある高分子材料において重量減少は、いろいろな性状変化の中で最も定量的に確かな現象であるので、ここでもこれを一つの基準と考えて実験計画を立てることにした。文献により^{3,4)}、この現

昭和44年5月26日受理

* 東京大学宇宙航空研究所、東京都目黒区駒場 4-6-1

象についてここで考えている問題と関連あると思われる点を次にまとめてみよう。

1) 真空中での高分子化合物の重量減少は、蒸発または昇華によるのではなく、分子の分解によつて失われる現象である。

2) 重量減少ははじめの材料の重量に比例し、表面積とは関係ない。このことは重量減少速度が拡散速度より、分解速度に支配されることを示す。

3) 重量の減少量は、温度 $T^{\circ}K$ と真空中に存在した時間 hour に関係する。さらに一定量の減少、たとえば 10 wt % 減少するときの T と t には実験的に、

$$\log t \propto 1/T$$

なる関係がある。したがつて同一重量減少する条件として t と T の各種組み合わせが考えられる。

4) 以上の事柄は可塑剤を含んだものにあてはまらない。一般に可塑剤を加えたプラスチックは性状の変化がとくにはげしく宇宙用材料に適さない。

以下の実験にこれらを適用して考えると、1) については推薬の重量減少はバインダーの分解によるものと考えれば、時間に比例したものではなく減少率は初めに大きく、徐々に小さくなるであろう。また 2) によれば重量の減少率は推薬の体積によらないことが予想される。真空中での経年効果が重量減少と密接な関係があるとするならば、3) における温度と放置時間の関係により、温度を上昇することによって放置時間を短縮できるかも知れない。また、真空度の点からいえば、これら真空中における高分子材料の分解に伴う現象が随かめられる程度に圧力が低ければ十分であると考えられる。

3. 試料

試料は先にのべたようにブタジェン、ウレタン系の燃料と過塩素酸アンモニウムを主成分としたコンポジット推薬であつて、それぞれ BP, UP の記号で表わす。これらの硬化剤はともにごく一般的なものを用い

第 1 表

| 試料種別記号 | 硬化剤/燃料 | 備 考 |
|--------|--------|-----------------|
| UP-I | 70/30 | アルミ外割 17.7% を含む |
| UP-II | 70/30 | |
| UP-III | 70/30* | 可塑剤を含む |
| BP-I | 80/20 | アルミ外割 17.7% を含む |
| BP-II | 80/20 | |
| BP-III | 80/20* | 可塑剤を含む |

* は燃料に可塑剤を含む。可塑剤は燃料の約 10 wt %

ている。さらに各推薬はアルミ粉末や可塑剤の有無で 3 種類があり、数字 I, II, III を付す。これらの成分などは第 1 表に示す通りである。

試片はストランドで寸法は 5 mm×5 mm×100 mm である。真空排気能力から 1 回で作る試料をストランドで 200 本と定めたが、この 1 回ごとの試料は各種類ごとに同一ブロックから切り出したものを用いている。各回の試料の状態を第 2 表にまとめる。これらの試片は温度と回数を付して、たとえば Bp-I-403 (第

第 2 表

| 実験回数 | 使用試料種別 | 温度(°C) | 時間 (hrs) |
|------|--------------------------------|----------------|------------|
| 1 | BP-I, II, III UP-I, II, III | 常 温 (25) | 350 |
| 2 | BP-I, II, III UP-I, II, III | 85 | 430 |
| 3 | BP-I, II UP-I, II | 48 80 | 410 |
| 4 | BP-I, II UP-I, II | 60°, 80° | 380 |
| 5 | BP-I, II BP I | 常温, 常圧 80°C | 380 380 |

3 回目の BP-I の 40°C で真空中にひいた試料) というように用いる。なお毎回特に処理をしない、常温常圧下においた試料も試験したがこれは ST で示し、たとえば BP-II-ST-I ということにする。

4. 試料作成過程

試料はストランドの形で恒温装置に収め、全体を真空タンクの中に入れて、拡散ポンプで排気した後、温度を設定する。所定時間後、温度を常温にもどし、タンク内に乾燥窒素ガスを入れ常圧にもどし、取り出す。以上が試料作成の主要な手順である。装置として特記すべきものはないが、後で問題となるかも知れない次の 3 点について記しておく。

第 1 は、恒温装置にストランドを収めた状態である。これを第 1 図に示す。ストランドは種別に分けず同一のアルミ箱に収めており、棚で区別している。箱は 1.5 mm 厚の銅板でできた保温器の中に吊り下げられていて、温度調整用熱電対は箱の方についている。箱の上下は開いているが、この状態では完全に真空タンクの真空に試料がおかれているとはいいがたい。しかし実際のエンジン内の推薬を考えれば、条件としてはそれほど大きな差はない。

第 2 は、真空放置中の真空状態である。宇宙空間と異なつて、真空排気能力に限界があるため、タンク内

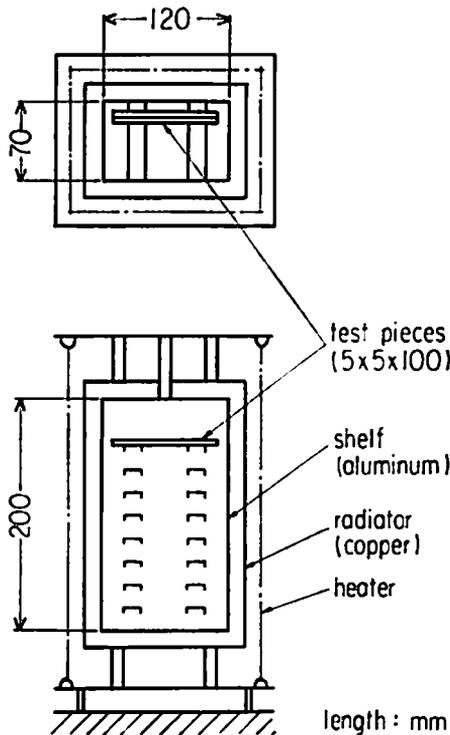


Fig. 1 The oven for vacuum exposure of propellant test pieces

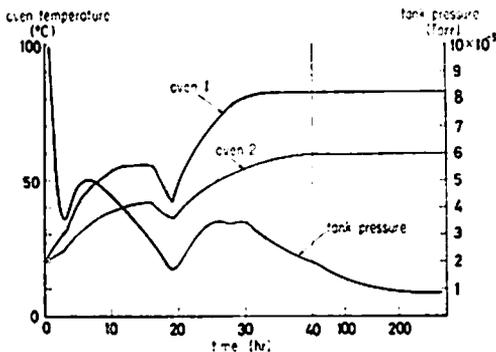


Fig. 2 The initial part of a history of oven temperatures and vacuum tank pressure

の圧力は推薬からのガス発生率とポンプ排気速度がバランスした値になる。第2図に真空度の変化を温度とともに記録した例をあげておく。真空度はタンクに取り付けた電離真空計による測定値であるため空気換算値である。実際の圧力はこれに1前後のファクターを掛けたものである。拡散ポンプの排気能力はタンク圧力に比例することを思い出せば、この真空度は推薬からのガス発生率を大ざっぱに表わしていると考えてよい。この他の例などから推定するとガスの発生量は上昇した温度差と一定の関係があるようである。この点

は燃料であるウレタンやブタジエンの高分子化合物の性質に関係した問題であると思われる、また、高分子化合物の真空中での分解と同様な考え方で、温度と時間の関係を前提として以下の実験結果を他の温度、時間の場合に拡大解釈できるか否かの問題とも関係がありそうである。

第3は、はじめのべた真空処理過程に含まれない部分、すなわち、推薬製造から真空処理までと、次に真空処理した後から燃焼速度測定までの過程で推薬をどのように取り扱うかという問題である。とくに後の過程は、真空タンク内に乾燥窒素を注入した段階から始まるものと考えられるが、実際の場合とまったく異なっている。実際の過程を忠実に追えば、タンク内で真空放置したままで点火し、一定の圧力下で燃焼させる必要がある。これを行なうためには結局小型のロケットエンジンによつて燃焼特性を調べることになり、ストランド法の有利さが失われてしまう。結局ここでは途中の真空経年の効果のみを考えることにし、むしろ真空処理後の試料は比較すべき常温大気圧下に放置した試料と同一条件下に24時間以上おくようにした。大気圧下ではすべての試料はシリカゲル入密封容器に保管した。

5. 重量変化

第1回、第2回の方について、真空処理前後のストランドの重量を測定した結果を百分率で表わすと第3表のようになる。これによると、常温での重量変化に

第3表

| 試料種別 | 第1回 (常温, 1.1×10^{-5} Torr, 350 hrs) | 第2回 (85°C, 1.1×10^{-5} Torr, 420 hrs) |
|---------|--|--|
| UP-I | +0.01 | -0.46 |
| UP-II | -0.10 | -0.57 |
| UP-III | +0.18 | -2.24 |
| BP-I | -0.18 | -0.57 |
| BP-II | +0.08 | -0.57 |
| BP-III | -0.06 | -2.08 |
| UPバインダー | ... | -0.5 ~ -0.1 |
| BPバインダー | ... | -2 ~ -3.6 |

増減があるが、そのバラツキ具合から見て、測定上の誤差と見なせるので常温では重量変化は認められない。一方85°Cに加熱したときは明らかに重量減少が認められる。UP-IIIとBP-IIIの値がとくに大きいのは可塑剤が重量減少の大きな部分を占めているといえることができるだろう。また推薬の重量減少が主としてバインダーの高分子の分解によるものとし、バインダーの重量に対する百分率で表わすと、UP、BPそれ

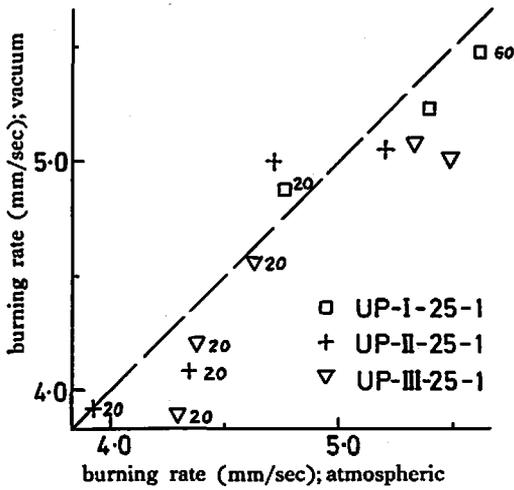


Fig. 3-1 Urethane propellant. Oven temperature is 25°C

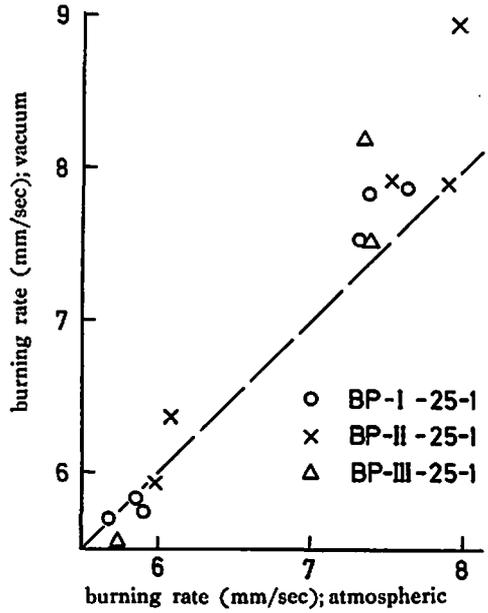


Fig. 3-2 Butadiene propellant. Oven temperature is 25°C

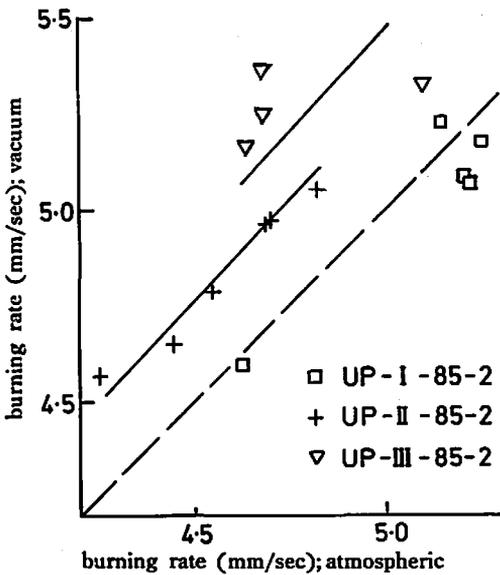


Fig. 3-3 Urethane propellant. Oven temperature is 85°C

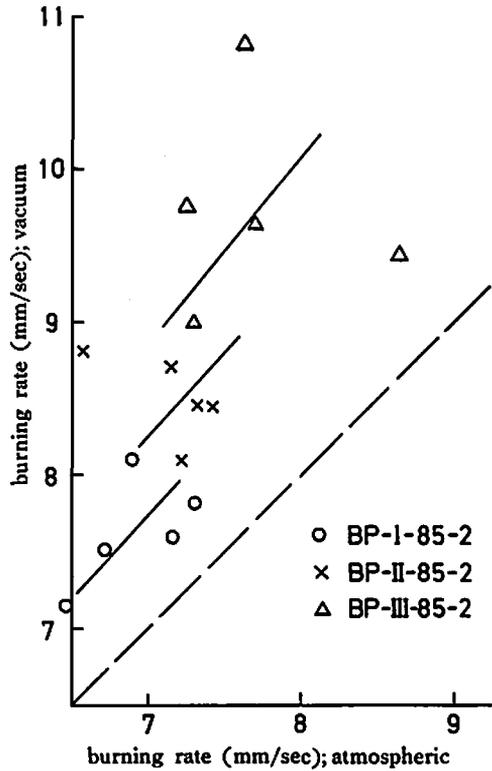


Fig. 3-4 Butadiene propellant. Oven temperature is 85°C

Fig. 3 Plots of burning rates of the vacuum-exposed propellants versus burning rates of the propellants aged in atmospheric condition. The dotted lines denote a correlation line to be observed if there were no vacuum effect.

それぞれで示した値の 1/0.3 倍, 1/0.2 倍となる。参考のために, 80°C で 4×10^{-3} Torr の真空中に 400 時間放置したパインダーのみの重量減少率を示した。これらの数値は大体一致しているが, より正確な測定によつて確認すべきであろう。

6. 燃焼速度比の測定

真空放置した推葉としない推葉の燃焼速度を比較するためには, それぞれについて一定温度下での内圧燃焼速度特性を実験的に求めて比較する方法がオーソドックスである。しかしここでは, 別個に実験するときの条件の微小な違いが誤差となつて入ってくるのを避けるために, まず同一条件の下で両者を燃焼させて燃焼速度の比を求めた。これによつて内圧, 初期温度については別々に測定するときと比べて誤差を小さくできる。

燃焼は直径 150 mm 長さ 1000mm のタンク内の加圧窒素ガス中で行なつた。この圧力は調圧弁によつて一定に保たれ, 燃焼ガスによる圧力上昇はほとんどない。ストランドは真空放置したものとしらないもののおの 2 本を同時に燃焼してそれぞれの平均値を求めて比較した。ストランドは全長 100mm のうち中央部の 70 mm を測定部として用い, この区間の両端においたフューズ溶断時間差から燃焼速度を求めた。計測の都合上, 2 本の同種試料のフューズの位置は 10 mm ずらしてあつて, 片方が他方より先にこの測定部を燃焼し通過する。なお点火はタングステンヒーターを用いた。

結果を第 3 図に示す。各図中横軸は, 大気中に放置した比較用のストランドの燃焼速度を表わし, 縦軸は真空放置した試料の燃焼速度を表わす。これらのグラフ中の一点は上に述べた方法に従つて測定した 4 本のストランドの平均燃焼速度を表わしている。もし真空放置したものとしらないもので差がなければ, これらの測定点は図中の点線を中心として分布し, もし差が生じれば上か下かに分布の中心がずれてくるはずである。常温で真空放置した試料の測定結果は第 3-1 図 (UP), と第 3-2 図 (BP) である。これによると両者の差は目立たない。しいていへば BP では真空放置した方が燃速が大きくなり, UP ではその逆になる傾向があるが, 測定点が少ないため確定的な判断はし難い。これに対して 85°C に加熱した場合 (第 3-3 図, 第 3-4 図), 各種別によつて大きさは異なるが, 両者の差がより顕著に現われている。試料の種別に見るとアルミの入つた I が最も変化が小さく, とくに UP-I では変化は認められない。一方可塑剤の入つている III では変化が大きく, かつバラツキが大きい。変化率をこの図から求めてみると, BP-I, +8%, BP-II, +18%

%, BP-III+25%, また UP-I, 0%, UP-II+5%, UP-III, +10% である。

以上から次のことがいえるだろう。

(1) 常温で真空中に放置したものは, 大気圧下に放置したものとは比べて差が目立たないが, 85°C くらいに加熱するとその差は目立つて大きくなる。

(2) BP と UP では BP の方が変化しやすい。

(3) アルミの入つているものは変化が小さい。

(4) 可塑剤の入つているものは変化が大きい。

7. 「圧力-燃焼速度」曲線

燃焼速度の変化をより一般的に見るために, 「圧力-燃焼速度」曲線を求め比較した。第 3 回, 第 4 回の試料がこれにあてられた。ストランドの本数をへらすために測定結果のバラツキが大きかつた III を省略した。測定は大気圧, 20, 40, 60, 80 気圧で試料一種につき 5 本ずつ行ない, 平均値をその圧力での燃焼速度測定値とした。測定はフューズ溶断法により行ない, 測定部は 80 mm である。圧力は調整タンクにより燃焼中一定に保たれ, また試料初期温度は常温で, 測定直前まで防湿のため乾燥密封容器中に保管した。点火は点火玉と延時薬によつて行ない, ストランドのレスはエポキシを用いた。

第 4 図と第 5 図は第 4 回の試料の測定結果である。これで見ると, この程度の真空経年によつて「圧力-燃焼速度」曲線は大きな変化をうけない。とくに差の大きい BP-I-80-4, や BP-II-80-4 においてはその変化はこの図において平行移動的である。このこと

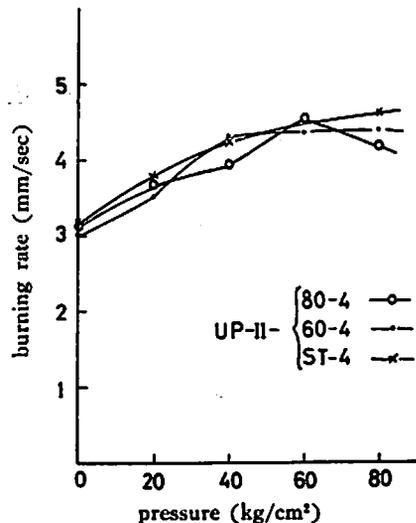


Fig. 4-1 Pressure dependence of burning rates of UP-I propellant exposed to vacuum at 80°C (—○—) and at 60°C (—□—), and stored in the standard condition (—△—)

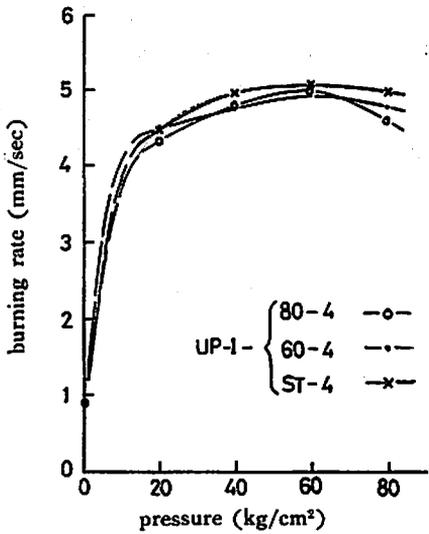


Fig. 4-2 Pressure dependence of burning rate of UP-II propellant exposed to vacuum at 80°C (—○—) and at 60°C (---○---), and stored in the standard condition. (—×—)

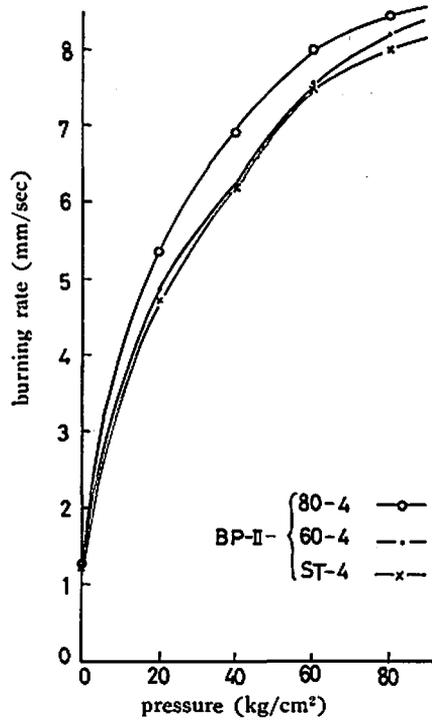


Fig. 5-2 Pressure dependence of burning rate of BP-I propellant exposed to vacuum at 80°C (—○—) and at 60°C (---○---) and stored in the standard condition. (—×—)

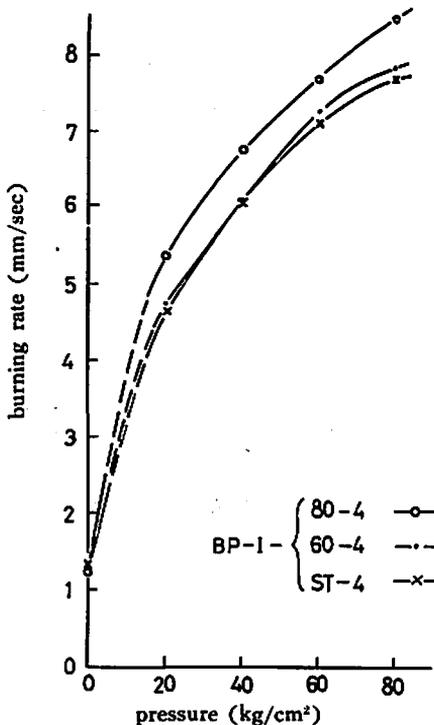


Fig. 5-1 Pressure dependence of burning rate of BP-I propellant exposed to vacuum at 80°C (—○—) and at 60°C (---○---), and stored in the standard condition. (—×—)

は、燃焼速度が圧力に依存する程度を示す圧力指数の変化が比較的小さいことを示しているといえよう。

さきの比較法で得られた結果と比べると UP-II の変化が小さくなっており、逆の傾向がでてゐる。両者は試料作成時が異なり、また測定方法も異なつてゐるが、真空処理された後の状態によつて、真空効果がさまざま表われ方をするとすればこの試料作成方法は問題がある。

なお 80°C で真空状態に放置した試料を常温常圧下に同一時間放置したものと比較したのでは温度が異なるために正確な意味での真空効果を表わさないかも知れないという心配は、当然起つてくる。それははじめに述べたような真空放置時間と温度に一定の関係があつて、温度上昇によつて常温で放置時間を長くしたのと同じ効果があることが証明されていないからである。ここでは大気圧下で等しい温度 (80°C) に同一時間放置した試料 BP-I-80-5 を BP-I-ST-5 と比較するために両者の「圧力-燃焼速度」曲線を求めた。それは第 9 図である。これによると両者の差はきわめて小さく、真空効果による変化分が顕著であるといえる。

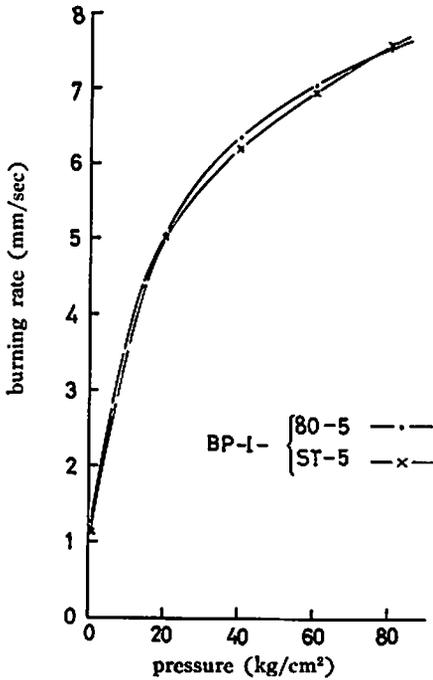


Fig. 6 Pressure dependence of burning rate of BP-I propellants stored in atmospheric condition, at 80°C (—·—), and at room temperature, for 400 hours.

8. 結論的所見と今後の問題

現用している代表的な固体推進薬を 10^{-5} Torr 台の真空中に 300~400 時間放置した推進薬について、次のことがいえる。

- 1) 常温に保てば燃焼速度の変化はほとんどない。また重量の変化も認められないほど微小である。
- 2) 80°C に加熱したときは、燃焼速度は変化する。この変化率はブタジェン系推進薬の方がウレタン系推進薬より大きい。またこのとき圧力対燃焼速度の特性の傾向は大きく変化しない。

3) 80°C での重量減少は 0.5% 程度である。これはバインダーの重量減少量と同程度である。

これらの事実は推進薬の燃焼速度が変化するのにはバインダーの分解と関係があることを示している。さらにこの関係を明確にするためには次の3点を明らかにしなければならないだろう。

- 1) 真空中に放置した時間と温度と重量減少率の関係が推進薬とバインダーで同一傾向をもつか？
- 2) 重量減少率と燃焼速度変化の間に温度に関係しない一定の関係があるか？
- 3) これらが推進薬のブロックの大きさに関係なくあてはまるか？

ここでは真空放置後再び大気中にもどしたが、これを避けるためにはロケットエンジンそのものを真空中に放置し、燃焼特性を調べるのが望ましい。これによつて比推力値の変化と着火特性についてもある程度の知識が得られるものと思われる。

9. 謝 辞

この研究を行なうにあたり東大宇宙航空研究所の秋葉助教授に多くの有益な助言を受けた。帝国火工KK川越工場には試料の提供をしていただき、燃速測定でもご協力いただいた。比較法の燃速測定にあたっては、秋葉研究室の橋本保成君をわずらわせた。また、文献 2) は科学技術庁航空技研の五代富文氏よりご教示いただいた。以上の方々へ厚くお礼申しあげたい。

本報告をまとめるにあたって、帝国火工KKの中和稔氏および笠間恒雄氏に、原稿の査読などいろいろお世話になった。未筆ながら、謝意を表したい。

文 献

- 1) Lawrence R. Greenwood, NASA TN-D3790, 1967
- 2) Lawrence R. Greenwood, (Ph. D Thesis) 1967
- 3) Leonard D. Jaffe & John B. Rittenhouse, ARS Journal, March, 1962, Vol. 32 No. 3 pp. 320-346
- 4) Robert A. Lad, NASA TN-D 477, 1960

The Effect of Vacuum on the Burning Rates of Composite Propellants

by M. Nagatomo

The effect of the space environment on the burning rate of composite propellants is investigated, in terms of the aging effect of solid propellant motors in space. In this report, the decomposition of the binder of polymer in vacuum is considered to affect the burning characteristics of composite propellants. According to this consideration, the experimental study is carried out, in which the weight loss of the propellants is measured and the comparison of burning rates is made between the propellants exposed to vacuum and the propellants stored under the atmospheric condition. The propellants tested are a polybutadiene propellant and a polyurethane propellant, each of which has three varieties; aluminized, non-aluminized and plasticized. The test pieces were exposed to the vacuum of 10^{-5} Torr for about 400 hours at the temperatures between 25°C and 85°C. The results of the measurements show that the burning rate of the vacuum-exposed propellant increases with the temperature, and that the difference is unnoticeable for the propellant of the room temperature. As for burning rate, the polybutadiene propellant is more seriously influenced by vacuum than the polyurethane propellants. The observed weight loss of the propellants agrees well with that of the single substance of the binder measured under the same condition.

(Inst of Space and Aerorautical Science, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan)

ニュース

南大夕張の新鉱開発で“空気式採炭機”導入

三菱鉱業は南大夕張（北海道）で新鉱を開発しているが、イギリス、西ドイツからエア・ドラムカッター、エア・ブレイカーなど空気式採炭機械と使用技術を導入することになった。これは南大夕張炭鉱が原料炭ヤマで、ガスの発生が多く電気式の機械ではスパークによる爆発の危険性があるためである。

こんど導入するエア・ドラムカッターは、最新式のドラムカッター（ドラムのまわりに刃物がついて、ドラムを回転させながら移動して石炭をえぐり取るもの）の駆動力に圧縮空気を使用するもの。またエア・ブレイカーはハッパの代りに、炭壁

にあけた穴の中にパイプをそう入し、パイプの先端から1平方cm当り800kgもの超高压空気を瞬間的に噴出させることによつて、炭層の一部をくずす機械。これらの機械は電気スパークや火葉の燃発をともなわないから、周辺にかりに危険濃度のガスが存在しても、引火するおそれがない。

これらの機械を使用するにはコンプレッサーや空気導入パイプを用意しなければならないので、従来の方式よりコスト高になるが、同社では坑内の安全維持に万全を期するため導入に踏切つたという。

（日刊工業新聞社 昭44.4.16）